

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
5. April 2001 (05.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/23876 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>1</sup>: G01N 27/49 (74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, 80506 München (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/03145
- (22) Internationales Anmeldedatum: 11. September 2000 (11.09.2000) (81) Bestimmungsstaaten (national): CA, CN, JP, US.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch Veröffentlicht:  
— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.
- (30) Angaben zur Priorität: 199 45 929.0 24. September 1999 (24.09.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE). Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PREIDEL, Walter [DE/DE]; Pirckheimerweg 5, 91058 Erlangen (DE).

WO 01/23876 A2

(54) Title: DETERMINATION OF ALCOHOL CONCENTRATION IN AN ELECTROLYTE OF FUEL CELLS

(54) Bezeichnung: BESTIMMUNG DER ALKOHOLKONZENTRATION IM ELEKTROLYT VON BRENNSTOFFZELLEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for determining alcohol concentration in an alcohol/water-mixture of fuel cells operated using said mixture, in particular direct-methanol-fuel cells, whereby the measuring parameter is volume dependent. Carbon dioxide formed during operation of the cell is dissolved in said mixture by increasing the pressure on said alcohol/water-mixture.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zur Bestimmung der Alkoholkonzentration im Alkohol/Wasser-Gemisch von mit diesem Gemisch betriebenen Brennstoffzellen, insbesondere Direkt-Methanol-Brennstoffzellen, wobei die Messgröße volumenabhängig ist, wird durch eine Erhöhung des Druckes auf das Alkohol/Wasser-Gemisch das Kohlendioxid, das beim Betrieb der Brennstoffzellen gebildet wird, im Gemisch gelöst.

## Beschreibung

Bestimmung der Alkoholkonzentration im Elektrolyt von Brennstoffzellen

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung der Alkoholkonzentration im Alkohol/Wasser-Gemisch von mit diesem Gemisch betriebenen Brennstoffzellen, insbesondere Direkt-Methanol-Brennstoffzellen, wobei die Messgröße volumenabhängig ist. Ferner betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

10

Zur Einhaltung der optimalen Betriebsparameter bei Brennstoffzellen, die mit flüssigen Brennstoffen betrieben werden, ist es erforderlich, die Brennstoffkonzentration zu regeln. Hierzu muss die aktuelle Konzentration bestimmt werden.

15

Aus der EP 0 684 469 A1 ist ein Messgerät zur Konzentrationsbestimmung niedermolekularer Alkohole, wie Methanol, in Wasser oder Säuren bekannt. Dieses Messgerät weist eine poröse Anode zur elektrochemischen Oxidation von Alkohol, eine Kathode zur elektrochemischen Reduktion von Sauerstoff, eine zwischen Anode und Kathode angeordnete ionenleitende Membran und eine diffusionsbegrenzende Membran auf, die auf der von der ionenleitenden Membran abgewandten Seite der Anode angeordnet ist. Das Messgerät, das quasi eine Brennstoffzelle darstellt, wird beispielsweise in der Brennstoffleitung angeordnet und potentiostatisch auf einer definierten Zellspannung gehalten. Je nach der Alkoholkonzentration fließt durch diese Brennstoffzelle ein Strom, aus dessen Größe - mittels einer Eichkurve - auf die Konzentration geschlossen werden kann. Eine derartige Vorgehensweise ist relativ aufwendig, da Strom und Spannung gemessen bzw. kontrolliert werden müssen.

20

25

30

35

Bei sogenannten Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC = Direct Methanol Fuel Cell) wird der Brennstoff Methanol

- direkt elektrochemisch oxidiert, d.h. ohne den Zwischenschritt einer Reformierung umgesetzt (siehe dazu beispielsweise M. Waidhas in K. Ledjeff (Hrsg.) „Brennstoffzellen: Entwicklung, Technologie, Anwendung“, C.F. Müller Verlag GmbH, Heidelberg 1995, Seiten 137 bis 156). Um bei einer DMFC den optimalen Arbeitspunkt zu erreichen, ist es notwendig, mit verdünntem Brennstoff im Überschuss zu arbeiten. Wegen des Überschussbetriebs ist es - zur Vermeidung größerer Abfallmengen - unerlässlich, den Brennstoff zu zirkulieren und durch Zudosierung von konzentriertem Brennstoff die erforderliche Konzentration einzustellen. Zu diesem Zweck muss dann die jeweils aktuelle Brennstoffkonzentration gemessen werden.
- 15 Beim Betrieb von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen beispielsweise entsteht in der Arbeitsschicht der Anode - durch Oxidation des Methanols - Kohlendioxid in Form von Gasblasen. Bei der Messung der Methanolkonzentration im Anodenkreislauf können diese Gasblasen die Messung beeinträchtigen, wenn eine
- 20 Messgröße verwendet wird, die vom Volumen der zu messenden Substanz abhängig ist. Dies ist beispielsweise bei der Messung der kernmagnetischen Resonanz der Fall.
- Es wurde auch bereits vorgeschlagen, mit dem Brennstoff/
- 25 Elektrolyt-Gemisch, beispielsweise einem Alkohol/Wasser-Gemisch, als Dielektrikum die Kapazität eines Kondensators zu messen, daraus die Dielektrizitätskonstante des Gemisches zu ermitteln und dann die Brennstoffkonzentration zu bestimmen (deutsche Patentanmeldung Akt.Z. 199 38 790.7). Sobald in der
- 30 Messzelle bzw. Messanordnung Gasblasen entstehen oder hindurchtransportiert werden, wird der Messeffekt im Verhältnis von Flüssigkeitsraum zu Gasraum verändert. Da die Anodenflüssigkeit nahezu mit Kohlendioxid gesättigt ist, entstehen auch an den Oberflächen sehr leicht Gasbläschen, die das
- 35 Messsignal verfälschen können. Dieses Problem kann auch nicht durch einen Blasenfänger vor der Messzelle gelöst werden.

Aufgabe der Erfindung ist es, das Verfahren der eingangs genannten Art zur Bestimmung der Alkoholkonzentration im Alkohol/Wasser-Gemisch von mit diesem Gemisch betriebenen Brennstoffzellen in der Weise auszugestalten, dass keine  
5 Störungen durch Gasblasen auftreten.

Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, dass durch eine Erhöhung des Druckes auf das Alkohol/Wasser-Gemisch Kohlendioxid, das beim Betrieb der Brennstoffzellen gebildet wird,  
10 im Gemisch gelöst wird.

Bei diesem Verfahren ist der Brennstoff ein Alkohol. Der Alkohol ist dabei insbesondere Methanol, Ethanol, Propanol oder Glykol.

15 Die Erfindung löst das mit Gasblasen bzw. mit der Entstehung von Gasblasen verbundene Problem durch Erhöhung des Druckes auf die Anodenflüssigkeit. Wird nämlich die Anodenflüssigkeit gegen einen Überdruck transportiert, dann löst sich - bei  
20 einem ausreichend hohen Druckunterschied - das beim Betrieb der Brennstoffzellen durch Oxidation des Alkohols gebildete Kohlendioxid in der Flüssigkeit und an der Oberfläche entstehen keine Gasblasen.

25 Vorzugsweise beträgt die Druckerhöhung 0,5 bis  $1,5 \cdot 10^5$  Pa (0,5 bis 1,5 bar). Bereits bei einer Druckerhöhung in diesem Bereich werden keine Gasblasen mehr beobachtet, außerdem erfolgt keine Blasenbildung. Die Messungen zur Bestimmung der Alkoholkonzentration sind deshalb störungsfrei möglich.

30 Beim Verfahren nach der Erfindung kann als Messgröße vorteilhaft die Dielektrizitätskonstante des Alkohol/Wasser-Gemisches bestimmt werden. Hierbei wird in einer Messzelle, durch welche das Alkohol/Wasser-Gemisch hindurchströmt, die  
35 Kapazität kontinuierlich gemessen. Die Kapazitätsmessung erfolgt im allgemeinen im Frequenzbereich zwischen 1 kHz und 100 MHz, vorzugsweise zwischen 100 kHz und 10 MHz. Falls

erforderlich, wird die Temperaturabhängigkeit der Kapazität durch eine Temperaturmessung korrigiert. Die gemessene Kapazität ist ein direktes Maß für die Dielektrizitätskonstante und damit für die Konzentration des Alkohols. Die Dielektrizitätskonstante des Gemisches variiert nämlich monoton mit dem Mischungsverhältnis der Bestandteile des Gemisches.

Eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung weist eine Messzelle bzw. Messanordnung auf, die in einer Leitung für das Alkohol/Wasser-Gemisch angeordnet ist. Vor der Messzelle ist in dieser Leitung, die insbesondere die Förderleitung für das Alkohol/Wasser-Gemisch ist, eine Pumpe zur Flüssigkeitsförderung angeordnet. Nach der Messzelle befindet sich in dieser Leitung ein Überdruckventil.

Vorteilhaft kann in der Förderleitung vor der Pumpe zusätzlich ein Blasenfänger („bubble catcher“) angeordnet sein. Dadurch können dann Gasblasen entfernt werden, wenn die Gasmenge in der Flüssigkeit zu hoch ist bzw. wenn das Gas - aufgrund erhöhter Temperatur - nicht mehr vollständig in der Flüssigkeit löslich ist.

Die Bestimmung der Alkoholkonzentration muss nicht unmittelbar in der Förderleitung für das Alkohol/Wasser-Gemisch durchgeführt werden, vielmehr kann dies auch in einem Bypass zur Förderleitung erfolgen, d.h. in einer Umführungsleitung. Dazu sind dann die Messzelle, die Förderpumpe und das Überdruckventil im Bypass angeordnet. In diesem Fall kann auch das Auftreten einer zu hohen Anzahl an Blasen durch eine geeignete Anordnung des Ansaugrohres im Vorratsbehälter der Anodenflüssigkeit, d.h. des Alkohol/Wasser-Gemisches, verhindert werden.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung der Alkoholkonzentration im Alkohol/Wasser-Gemisch von mit diesem Gemisch betriebenen Brennstoffzellen, insbesondere Direkt-Methanol-Brennstoffzellen, wobei die Messgröße volumenabhängig ist, d a -  
5 d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass durch eine Erhöhung des Druckes auf das Alkohol/Wasser-Gemisch beim Betrieb der Brennstoffzellen gebildetes Kohlendioxid im  
10 Gemisch gelöst wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n -  
z e i c h n e t , dass die Druckerhöhung 0,5 bis  $1,5 \cdot 10^5$  Pa beträgt.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , dass als Messgröße die Dielektrizitätskonstante des Gemisches bestimmt wird.
- 20 4. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 3, g e k e n n z e i c h n e t durch eine in einer Leitung für das Alkohol/Wasser-Gemisch angeordnete Messzelle, eine vor der Messzelle angeordnete Förderpumpe für das Gemisch und ein nach der Messzelle angeordnetes Über-  
25 druckventil.
5. Vorrichtung nach Anspruch 4, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , dass vor der Förderpumpe ein Blasenfänger angeordnet ist.
- 30 6. Vorrichtung nach Anspruch 4 oder 5, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , dass Messzelle, Förderpumpe und Überdruckventil in einem Bypass zur Leitung für das Alkohol/Wasser-Gemisch angeordnet sind.

35

DERWENT-ACC-NO: 2001-290531  
DERWENT-WEEK: 200130  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Alcohol concentration determination in direct methanol fuel cells  
comprises dissolving carbon dioxide formed during operation of cell in mixture  
by increasing pressure on alcohol/water mixture

INVENTOR: PREIDEL, W

PATENT-ASSIGNEE: SIEMENS AG[SIEI]

PRIORITY-DATA: 1999DE-1045929 (September 24, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
WO 200123876	April 5, 2001	G	006	G01N 027/49
A2	May 17, 2001	N/A	000	G01N 027/22
DE 19945929 C1				

DESIGNATED-STATES: CA CN JP US AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR  
IE IT LU MC NL P  
T SE

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
WO	N/A	2000WO-DE03145	September 11, 2000
200123876A2	N/A	1999DE-1045929	September 24, 1999
DE 19945929C1			

INT-CL\_(IPC): G01N027/22; G01N027/49 ; H01M008/04

ABSTRACTED-PUB-NO: WO 200123876A

BASIC-ABSTRACT: NOVELTY - Determining the alcohol concentration in an  
alcohol/water mixture used to operate fuel cells where the measuring parameter  
is volume dependent comprises dissolving carbon dioxide formed during the  
operation of the cell in the mixture by increasing the pressure on the  
alcohol/water mixture.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for an

apparatus

for carrying out the above process comprising a measuring cell arranged in a line for the alcohol/water mixture; a conveying pump for the mixture arranged before the measuring cell and a super pressure valve arranged after the measuring cell. Preferred Features: The pressure is raised to 0.5 to 1.5 x 10<sup>5</sup> Pa. The measuring parameter is the dielectric constant of the mixture. A bubble receiver is arranged before the conveying pump. The measuring cell, conveying pump and super pressure valve are arranged in a by-pass for the alcohol/water mixture.

USE - For determining alcohol concentrations in direct methanol fuel cells.

ADVANTAGE - No disturbances arise from the gas bubbles.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS:

ALCOHOL CONCENTRATE DETERMINE DIRECT METHANOL FUEL CELL  
COMPRISE DISSOLVE  
CARBON FORMING OPERATE CELL MIXTURE INCREASE PRESSURE  
ALCOHOL WATER MIXTURE

DERWENT-CLASS: E17 J04 S03

CPI-CODES: E10-E04L1; E11-Q03J; J04-C03;

EPI-CODES: S03-E03;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

H4 H401 H481 H8 M210 M211 M272 M281 M320 M416

M424 M620 M740 M750 M904 M905 M910 N102 N120 R023

Specific Compounds

00270K 00270A

Registry Numbers

0270U

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0270U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2001-088999

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2001-207538